

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-4015

(43)公開日 平成6年(1994)1月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 H 1/02

識別記号

庁内整理番号

8106-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-157879

(22)出願日 平成4年(1992)6月17日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 佐藤 品彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 川畑 政巳

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 住吉 岩夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54)【発明の名称】 ホログラムの回折波長の調節方法

(57)【要約】

【構成】 ホログラムの表面に、(a)バインダー成分を溶解可能であり、ホログラムを膨潤可能な揮発性膨潤溶剤、(b)ホログラム中に浸透拡散可能な残留拡散成分および(c)バインダー成分を含有する拡散塗料組成物を塗布する工程、を包含するホログラムの回折波長の調節方法。

【効果】 任意の波長の光を回折するホログラムを簡便な操作で効率良く得ることが可能なホログラムの回折波長の調節方法が提供された。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホログラムの表面に、(a)バインダー成分を溶解可能であり、ホログラムを膨潤可能な揮発性膨潤溶剤、(b)ホログラム中に浸透拡散可能な残留拡散成分および(c)バインダー成分を含有する拡散塗料組成物を塗布する工程、を包含するホログラムの回折波長の調節方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はホログラムの処理方法に関し、特に、塗料組成物を用いてホログラムの回折波長を調節する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】銀塩、重クロム酸ゼラチンおよびフォトリソマー等に代表される感光材料を使用して記録したホログラムは、記録に使用されたレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光源と同程度の波長の光しか回折できない。したがって、任意の波長の光を回折するホログラムを得るためには、ホログラムを溶剤中に浸漬し、ホログラムに溶剤を吸収させてホログラムを膨潤させることによりホログラム中に記録された干渉縞の間隔を変化させ、回折波長をシフトさせる必要があった。しかしながら、このような方法では煩雑な処理を必要とし、安定して再現良くホログラムを処理することができないという問題があり、ホログラムを工業的に生産するには適さない。

【0003】上記の問題点を克服するために、フォトリソマー系材料で作製したホログラム表面に、モノマーおよび/または可塑剤を含むドライフィルムを密着させることによりホログラムの回折波長を変化させる処理方法が米国特許4,959,283号で提案されている。しかし、この方法ではドライフィルム中に存在するモノマーがホログラム中へ拡散する機構、またはホログラム記録層内部に残留するモノマーがドライフィルム中へ抽出される機構を利用してホログラムの干渉縞の間隔を変化させる。そのために、回折波長がシフトするまで長時間の室温放置または加熱が必要となり処理効率に劣る。また、ドライフィルムをホログラムに密着する過程において気泡を生じ易いので製品の歩留りに劣り、処理工程が煩雑である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、任意の波長の光を回折するホログラムを簡便な操作で効率良く得ることが可能なホログラムの回折波長の調節方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ホログラムの表面に、(a)バインダー成分を溶解可能であり、ホログラムを膨潤可能な揮発性膨潤溶剤、(b)ホログラム中に

浸透拡散可能な残留拡散成分および(c)バインダー成分を含有する拡散塗料組成物を塗布する工程、を包含するホログラムの回折波長の調節方法を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0006】本発明で用いられる揮発性膨潤溶剤(a)はホログラム中へ浸透してこれを膨潤することにより残留拡散成分(b)のホログラム中への浸透拡散を補助する。ホログラムの処理を短時間に行うためには、この揮発性膨潤溶剤(a)は短時間に蒸発することが必要である。従って、この溶剤の沸点は150℃以下であることが好ましい。

【0007】本発明で好適に用いられる揮発性膨潤溶剤(a)の具体例としては、ミネラルスピリット、トルエンおよびキシレンのような炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、アミルアルコールおよびsec-イソアミルアルコールのようなアルコール；メチルイソブチルケトンのようなケトン；酢酸エチルおよび酢酸アミルのようなエステル；ジオキサンのようなエーテル；等、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0008】本発明で用いられる残留拡散成分(b)は、まず、揮発性膨潤溶剤(a)と共にホログラム中へ浸透拡散する。そして、残留拡散成分(b)は揮発性膨潤溶剤(a)が蒸発した後もホログラム中に残存することにより、調節された干渉縞の間隔を維持する。

【0009】残留拡散成分(b)は、回折波長を変化させようとするホログラムの材料と相溶性が良く、ホログラム中に浸透しても透明性を有するものを選択すべきである。好ましくは、ラジカル重合性モノマーおよびカチオン重合性モノマーのような重合性モノマー、高沸点を有する有機溶剤、および可塑剤などが用いられる。

【0010】残留拡散成分(b)に重合性モノマーを用いる場合は、ホログラム中に浸透拡散させたこのようなモノマーを重合させることにより、調節された干渉縞の間隔を固定することができる。重合は、拡散塗料組成物に熱重合開始剤および光重合開始剤のような重合開始剤をさらに含有させるか、またはホログラム中に残存している光重合開始剤を利用することにより行うことができる。従って、このようなモノマーは揮発性であってもよい。

【0011】残留拡散成分(b)に好適に用いられるラジカル重合性モノマーの具体例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸のような不飽和カルボン酸；エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトールおよびトリペンタエリスリトールのようなポリヒドロキシ化合物と上記不飽和カルボン酸とのエステル；トリメチロールアロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテ

3

ル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応物およびフタル酸のジグリシジルエステルのようなエポキシドと上記不飽和カルボン酸との付加反応物; ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)のような多官能イソシアネート化合物と2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのような水酸基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと上記ポリヒドロキシ化合物とから合成されるポリウレタンアクリレートおよびポリウレタンメタクリレート; アクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミドおよびヘキサメチレンビスメタクリルアミドのようなアクリルアミドおよびメタクリルアミドが挙げられる。好ましくはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル等が挙げられる。

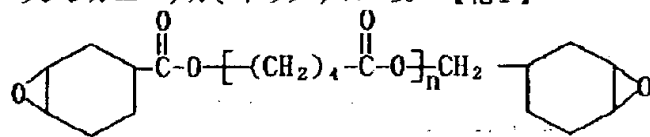
【0012】残留拡散成分(b)に好適に用いられるカチオン重合性モノマーとしては、例えば「ケムテック・オクト(Chemtech, Oct.)」[J. V. クリベロ(J. V. Crivello)、第624頁、(1980)]、特開昭62-149784号公報および日本接着学会誌[第26巻、No. 5、第179-187頁(1990)]などに記載されているような化合物が挙げられる。具体的には、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサ

4

\*ールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノベルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシ-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニル-2-クロロエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ビニルグリシジルエーテルおよび以下の式に示す構造を有する化合物が挙げられる。

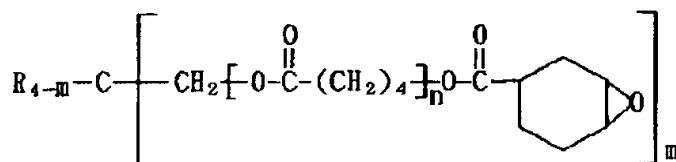
【0013】

【化1】



[式中、nは1～5の整数。]

及び、



[式中、mは3若しくは4であり、Rはエチル若しくはヒドロキシメチル基であり、nは前記と同意義。]

【0014】残留拡散成分(b)に高沸点を有する有機溶 ※50※剤を用いる場合は、揮発性膨潤溶剤(a)が蒸発した後に

5

もこのような残留拡散成分(b)はホログラム中に残存することが必要であるので、170℃以上の沸点を有する有機溶剤を用いることが好ましい。

【0015】残留拡散成分(b)に好適に用いられる高沸点有機溶剤の具体例としては、ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼンおよびp-シメンのような炭化水素；およびn-オクタノール、エチルヘキシルアルコール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールのようなアルコール；などが挙げられる。

【0016】同様に、残留拡散成分(b)に可塑剤を用いることができる。好適な可塑剤の具体例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルおよびリン酸トリクレシルのようなリン酸エステル；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルドデシル、フタル酸ジイソデシルおよびフタル酸ブチルベンジルのようなフタル酸エステル；オレイン酸ブチルおよびグリセリンモノオレイン酸エステルのような脂肪族一塩基酸エステル；アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチルおよびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルのような脂肪族二塩基酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエートおよびトリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートのような二価アルコールエステル；アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレートおよびアセチルクエン酸トリブチルのようなオキシ酸エステル；塩化パラフィン；塩素化ビフェニル2-ニトロビフェニル；ジノニルナフタレン；o-トルエンスルホンエチルアミド；p-トルエンスルホンエチルアミド；ショウ脳；およびアビエチン酸メチルなどが挙げられる。

【0017】本発明で用いられるバインダー成分(c)は揮発性膨潤溶媒(a)の乾燥後にホログラム表面上に透明皮膜を形成する成膜成分である。この皮膜には白化または気泡発生による巣穴が生じないことが望ましい。一般に、このようなバインダー成分(c)は揮発性膨潤溶媒(a)および残留拡散成分(b)と良好な相溶性を有するポリマーである。このバインダーポリマーは、その側鎖または主鎖にラジカル重合性基や、カチオン重合性基のような反応性を有していてもよい。

【0018】本発明で好適に用いられるバインダー成分(c)の具体例としては、塩素化ポリエチレン；ポリメタクリル酸メチル；メタクリル酸メチルと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体；塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合体；ポリ酢酸ビニル；ポリビニルアルコール；ポリビニルホルマール；ポリビニルブチラール；ポリビニルピロリドン；エチルセルロース；

6

およびアセチルセルロースなどが挙げられる。

【0019】上述のような揮発性膨潤溶媒(a)、残留拡散成分(b)およびバインダー成分(c)を配合することにより本発明で用いる拡散塗料組成物が得られる。配合は、組成物全重量に対し、揮発性膨潤溶媒(a)を20~70重量%、残留拡散成分(b)を5~40重量%、そしてバインダー成分(c)を5~40重量%の割合で行うことが好ましいが、特に上記組成比に限定されない。

【0020】紫外線吸収剤および酸化防止剤のような添加剤を拡散塗料組成物のその他の成分として加えることにより、ホログラム材料の耐候性を向上することができる。さらに、ホログラムが反射型のホログラムである場合は、拡散塗料組成物に黒色顔料などを分散させることにより、ホログラムの回折波長を変化させると同時にホログラムに黒色の背景を形成することができる。

【0021】本発明ではこのようにして得られる拡散塗料組成物を用いてホログラムの回折波長を調節する。まず、干渉縞が記録されたホログラムの表面に拡散塗料組成物を塗布する。膜厚は拡散塗料組成物の個々の成分の配合割合に依って種々に変化するが、好ましくは50~500μmである。そのことにより、揮発性膨潤溶媒(a)および残留拡散成分(b)がホログラムを膨潤させ、ホログラム中の干渉縞の間隔を増大させる。その後、残留拡散成分(b)はホログラム中に残存するが揮発性膨潤溶媒(a)は短時間に蒸発するので、ホログラム表面にはバインダー成分(c)を主成分とする皮膜が形成される。

【0022】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0023】ホログラム試験板には特願平4-67021号に記載の材料を使用した。3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニンヨウ素塩(DYE-1)とジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(DPI・SbF<sub>6</sub>)との組み合わせを光重合開始剤成分として用いた。ダイセル化学工業社(株)製セロキサイド2081(CAT-2)をカチオン重合性化合物として、ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)メタン(AEPM)をラジカル重合性化合物として用いた。また、約50,000の重量平均分子量を有するメチルメタクリレート/エチルアクリレート/2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体(共重合比88/2/10)(P-1)をバインダーとして用いた。

【0024】ホログラム試験板の作製

5mgのDYE-1および60mgのDPI・SbF<sub>6</sub>を1.5gのエタノール中に分散した後、0.7gのメチルエチルケトン、0.9gのCAT-2、0.9gのAEPMおよび0.5gのP-1を加え、攪拌し、濾過を経て感光液を得た。この感光液をアプリケーションャーを使用して16cm×16cmのガラス板に塗布し、60℃で5分間乾燥させた。さらにその上に厚さ80μmのポリエチレンフィルム(東燃化学(株)社製、LUPIC LI)をラミネート用ローラを使用してラミネートし、この板を3~4cm角に分

割した。

【0025】ホログラム記録にはアルゴンレーザーの514.5nm光を用いて図1に示す露光条件で反射型ホログラムを作製した。このとき、試験板面における1つの光束の光強度は3mw/cm<sup>2</sup>とし、露光は10秒間行った。

【0026】その後、後露光として15W低圧水銀灯の光をポリエチレンフィルム側から5分間照射し、さらにポリエチレンフィルムを剥離して記録層側から5分間照射した。以上の方法によりホログラム試験板を作製し、以下の実施例に使用した。尚、予めホログラムの回折スペクトルを島津自記分光光度計UV-2100と付属の積分球反射装置IS-260によるホログラムの反射率スペクトル測定から求めておいた。

【0027】

【実施例1】30重量部のP-1を17重量部のトルエン、26重量部の酢酸エチル、8重量部のメチルイソブチルケトンおよび9重量部のイソプロピルアルコールからなる溶剤に溶解した後、10重量部のアジピン酸ジエチルを加え、攪拌することにより拡散塗料組成物を得た。

【0028】得られた拡散塗料組成物をホログラム試験板に距離20cmより約100g/m<sup>2</sup>の割合でスプレー塗布した。塗布した後、50℃の熱風乾燥を3分間行い、7分後に回折スペクトルを測定した。

【0029】その結果、塗布前のホログラムの回折波長のピーク値が511nmであったのに対し、塗布後は572nmまで変化した。この場合、組成物の塗膜は平滑で気泡は生じなかった。

【0030】

【実施例2】アジピン酸ジエチルの代わりに10重量部のアジピン酸ジブチルを用いること以外は実施例1と同様にしてホログラムの回折波長を調節した。

【0031】その結果、塗布前のホログラムの回折波長のピーク値が512nmであったのに対し、塗布後は571nmまで変化した。この場合、組成物の塗膜は平滑で気泡は生じなかった。

【0032】

【実施例3】アジピン酸ジエチルの代わりに10重量部のトリエチレングリコールジメチルエーテルを用いること以外は実施例1と同様にしてホログラムの回折波長を調

節した。

【0033】その結果、塗布前のホログラムの回折波長のピーク値が511nmであったのに対し、塗布後は582nmまで変化した。この場合、組成物の塗膜は平滑で気泡は生じなかった。

【0034】

【実施例4】30重量部のP-1を17重量部のトルエン、26重量部の酢酸エチル、8重量部のメチルイソブチルケトンおよび9重量部のイソプロピルアルコールからなる溶剤に溶解した後、10重量部のトリエチレングリコールジアクリレートを加え、さらに、トリエチレングリコールジアクリレートを重合させるための光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(チバ-ガイギー(CIBA-GEIGY)社製、イルガキュア(Irgacure)651)0.1重量部を加え、攪拌することにより拡散塗料組成物を得た。

【0035】得られた拡散塗料組成物をホログラム試験板に距離20cmより約100g/m<sup>2</sup>の割合でスプレー塗布した。塗布した後、50℃の熱風乾燥を3分間行い、400W高圧水銀灯の光を3分間照射することによりトリエチレングリコールジアクリレートを光重合させた。

【0036】その結果、塗布前のホログラムの回折波長のピーク値が509nmであったのに対し、塗布後は568nmまで変化した。この場合、組成物の塗膜は平滑で気泡は生じなかった。

【0037】

【発明の効果】任意の波長の光を回折するホログラムを簡便な操作で効率良く得ることが可能なホログラムの回折波長の調節方法が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 露光における反射型ホログラムの記録方法の概略を示す断面図である。

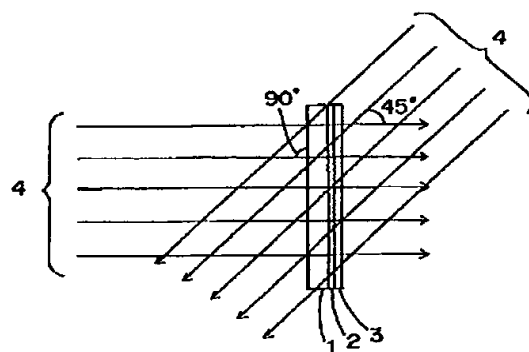
【符号の説明】

- 1…ガラス板、
- 2…記録層、
- 3…ポリエチレンフィルム、
- 4…スペーシャルフィルターを通して得られたレーザーの平行光。

(6)

特開平6-4015

【図1】



## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the technique of adjusting the diffraction wavelength of a hologram especially using a coating constituent, about the art of a hologram.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hologram recorded using the sensitive material represented by silver salt, a dichromated gelatin, the photopolymer, etc. can diffract only the light of wavelength of the same grade as the light source which was excellent in the laser light used for record, or coherence nature. Therefore, in order to obtain the hologram which diffracts the light of arbitrary wavelength, the hologram needed to be immersed into the solvent, the spacing of the interference draft recorded into the hologram by making a hologram absorb a solvent and making a hologram swell needed to be changed, and diffraction wavelength needed to be shifted. However, by such technique, complicated processing is needed, and it is stabilized and is not suitable for there being a problem that a hologram cannot be processed with sufficient reproduction, and producing a hologram industrially. [0003] In order to conquer the above-mentioned trouble, the art to which the diffraction wavelength of a hologram is changed is proposed by U.S. JP,4,B and No. 959,283 by sticking the dry film containing a monomer and/or a plasticizer on the hologram front face produced with the photopolymer system material. However, by this technique, the spacing of the interference fringe of a hologram is changed using the device which the monomer which exists in a dry film diffuses into a hologram, or the device in which the monomer which remains inside a hologram record layer is extracted into a dry film. Therefore, prolonged room temperature neglect or prolonged heating is needed, and it is inferior to processing luminous efficacy until diffraction wavelength shifts. Moreover, since it is easy to produce the foam in the process in which a dry film is stuck to a hologram, it is inferior to the yield of a product, and the down stream processing is complicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves the above-mentioned conventional problem, and the place made into the purpose is to offer the adjustment technique of the diffraction wavelength of the hologram which can obtain efficiently the hologram which diffracts the light of arbitrary wavelength by simple operation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention can melt (a) binder component on the surface of a hologram, the adjustment technique of the diffraction wavelength of the hologram which includes the process which applies the diffusion coating constituent which contains the remains diffusion component in which a penetration diffusion is possible, and (c) binder component in the volatile swelling solvent which can swell a hologram, and (b) hologram is offered, and the above-mentioned purpose is attained by that.

[0006] The volatile swelling solvent (a) used by this invention assists a penetration diffusion into the hologram of a remains diffusion component (b) by permeating into a hologram and swelling this. In order to process a hologram for a short time, this volatile swelling solvent (a) needs to evaporate for a short time. Therefore, as for the boiling point of this solvent, it is desirable that it is 150 degrees C or less.

[0007] As an example of an volatile swelling solvent (a), it is the mineral spirit, the toluene, and a hydrocarbon like a xylene which are suitably used by this invention.; Alcohol like a methanol, ethanol, propanol, a butanol, isopropyl alcohol, amyl alcohol, and sec-isoamyl alcohol; A ketone like a methyl isobutyl ketone; Ethyl acetate and ester like amyl acetate; The ether like a dioxane; Grades and such combination are mentioned.

[0008] The penetration diffusion of the remains diffusion component (b) used by this invention is first carried out into a hologram with an volatile swelling solvent (a). And a remains diffusion component (b) maintains the spacing of the adjusted interference fringe by remaining in a hologram, after an volatile swelling solvent (a) evaporates.

[0009] The remains diffusion component (b) should choose what has transparency, even if the material and compatibility of a hologram to which it is going to change diffraction wavelength are good and permeate into a hologram. The organic solvent which has a radical polymerization nature monomer and a polymerization nature monomer like a cationic polymerization nature monomer, and the high boiling point preferably, a plasticizer, etc. are used.

[0010] When using a polymerization nature monomer for a remains diffusion component (b), the spacing of the adjusted interference draft can be fixed by carrying out the polymerization of such a monomer that carried out the penetration diffusion into a hologram. A polymerization can be performed by using the photopolymerization initiator which a diffusion coating constituent

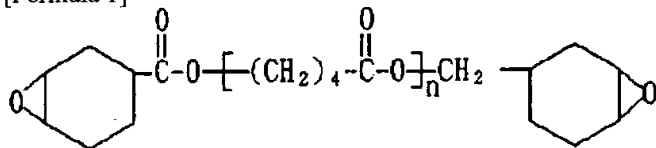
is made to contain further a polymerization initiator like a thermal polymerization initiator and a photopolymerization initiator, or remains in a hologram. Therefore, such a monomer may be a volatility.

[0011] In the example of the radical polymerization nature monomer used suitable for a remains diffusion component (b) A unsaturated carboxylic acid like an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, and a maleic acid; Ethylene glycol, A tetraethylene glycol, neopentyl glycol, a propylene glycol, Ester of a polyhydroxy compound like 1, 2-butanediol, a trimethylol propane, a pentaerythritol, and tripentaerythritol, and the above-mentioned unsaturated carboxylic acid; Trimethylolpropane polyglycidyl ether, Pentaerythritol polyglycidyl ether, propylene-glycol diglycidyl ether, The reactant of epichlorohydrin and a 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl)-propane, and addition-reaction object of epoxide like the diglycidyl ester of a phthalic acid, and the above-mentioned unsaturated carboxylic acid; Hexamethylene di-isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, The polyfunctional isocyanate compound and 2-hydroxyethyl acrylate like an isophorone diisocyanate and 4, and 4'-methylene screw (phenyl isocyanate), 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy propylacrylate And polyurethane acrylate and polyurethane methacrylate which are compounded from the acrylic ester or methacrylic ester which has a hydroxyl group like 2-hydroxy propyl methacrylate, and the above-mentioned polyhydroxy compound; Acrylamide, The acrylamide and methacrylamide like an ethylene screw acrylamide, ethylene screw methacrylamide, a hexamethylene screw acrylamide, and hexamethylene screw methacrylamide are mentioned. An acrylic ester or a methacrylic ester is mentioned preferably.

[0012] the cationic polymerization nature monomer used suitable for a remains diffusion component (b) \*\*\*\*\* -- for example, "\*\*\*\*\*" (Chemtech. Oct.) ["-- J. -- a compound which is indicated by V. Crivello (J. V. Crivello), the 624th page,] (1980), JP, 62-149784, A, and the Adhesion Society of Japan [the 26th volume, No. 5, and the 179 - 187th page (1990)] is mentioned Specifically Diglycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, 1, 4-screw (2, 3-epoxy propoxy perfluoro isopropyl) cyclohexane, Sorbitol polyglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, Resorcinol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, phenyl glycidyl ether, Para-t-butylphenyl glycidyl ether, adipic-acid diglycidyl ester, o-phthalic-acid diglycidyl ester, dibromo phenyl glycidyl ether, Dibromoneopentylglycol diglycidyl ether, 1, 2 and 7, 8-diepoxy octane, 1, 6-dimethylol perfluoro hexane diglycidyl ether, A 4 and 4'-screw (2, 3-epoxy propoxy perfluoro isopropyl) diphenyl ether, 3, 4-epoxy cyclohexyl methyl - 3' and 4'-epoxy cyclohexane carboxy rate, 3, 4-epoxy cyclohexyloxy run, 1, 2 and 5, 6-diepoxy -4, 7-methano perhydro indene, 2-(3, 4-epoxy cyclohexyl)-3', 4'-epoxy -1, a 3-dioxane-5-\*\*\*\*\* cyclohexane, 1, a 2-ethylene dioxy-screw (3, 4-epoxy cyclohexyl methane), 4', the 5'-epoxy -2'-methyl cyclohexyl methyl -4, a 5-epoxy-2-methylcyclohexane carboxy rate, An ethylene glycol-screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxy rate), A screw-(3, 4-epoxy cyclohexyl methyl) horse mackerel peat, G 2, 3-epoxy cyclopentyl ether, Vinyl-2-\*\*\*\*\* ethyl ether, a vinyl-n-butyl ether, The compound which has the structure shown in the triethylene-glycol divinyl ether, 1, 4-cyclohexane dimethanol divinyl ether, \*\*\*\*\* roll \*\*\*\*\* vinyl ether, vinyl glycidyl ether, and the following formulas is mentioned.

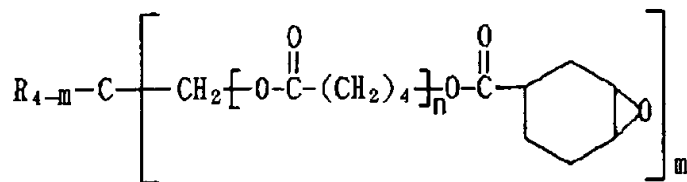
[0013]

[Formula 1]



[式中、n は 1 ～ 5 の整数。]

及び、



[式中、m は 3 若しくは 4 であり、R はエチル若しくは

ヒドロキシメチル基であり、n は前記と同意義。]

[0014] When using for a remains diffusion component (b) the organic solvent which has the high boiling point, after an volatile swelling solvent (a) evaporates, since such a remains diffusion component (b) needs to remain in a hologram, it is desirable [ a component ] to use the organic solvent which has the boiling point of 170 degrees C or more.

[0015] a hydrocarbon like a butylbenzene, sec-butylbenzene, and P-cymene as an example of the high boiling point organic

solvent used suitable for a remains diffusion component (b); And n-octanol, ethylhexyl alcohol, ethylene glycol, and alcohol like a propylene glycol; etc. -- it is mentioned

[0016] Similarly, a plasticizer can be used for a remains diffusion component (b). As an example of a suitable plasticizer, tributyl phosphate, phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl, A triphenyl phosphate and phosphoric ester like a tricresyl phosphate; Dimethyl phthalate, A diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diheptyl phthalate, a phthalic-acid G n-octyl, Phthalic-acid G 2-ethylhexyl, a phthalic acid diisononyl ester, a phthalic-acid octyl dodecyl, A diisodecyl phthalate and a phthalic ester like a phthalic acid benzyl butyl ester; A butyl oleate and aliphatic monobasic-acid ester like a glycerol monochrome oleate; Adipic-acid diethyl, An adipic-acid dibutyl, an adipic-acid G n-hexyl, adipic-acid G 2-ethylhexyl, Azelaic-acid G 2-ethylhexyl, A dibutyl sebacate and an aliphatic dibasic acid ester like sebacic-acid G 2-ethylhexyl; Diethylene glycol dibenzoate and dihydric alcohol ester; methyl acetyl ricinolate like triethylene glycol di-2-ethylbutyrate, Acetyl ricinoleic-acid butyl, oxy acid ester like a butyl phthalyl butyl glycolate and an acetyl tributyl citrate; Chloroparaffin; Chlorinated-biphenyl 2-nitroglycerine biphenyl; Dinonyl naphthalene; o-toluene sulfone ethyl amide; P-toluene sulfone ethyl amide; Show brain; And a methyl abietate etc. is mentioned.

[0017] The binder component (c) used by this invention is a membrane formation component which forms a transparent coat on a hologram front face after xeransis of an volatile swelling solvent (a). It is desirable that \*\*\*\* by milkiness or gassing does not arise in this coat. Generally, such a binder component (c) is a polymer which has an volatile swelling solvent (a) and a remains diffusion component (b), and a good compatibility. This binder polymer may have reactivity like a radical polymerization nature machine and a cationic polymerization nature machine in the side chain or principal chain.

[0018] As an example of the binder component (c) suitably used by this invention, chlorinated-polyethylene polyvinyl-butylal; polyvinyl-pyrrolidone; ethyl-cellulose,, an acetyl cellulose, etc. are mentioned.; Polymethyl methacrylate; Copolymer of a methyl methacrylate and other acrylic-acid (meta) alkyl ester; Copolymer of a vinyl chloride and acrylonitrile; Polyvinyl acetate; Polyvinyl alcohol; Polyvinyl formal;

[0019] The diffusion coating constituent used by this invention is obtained by blending the above volatile swelling solvents (a), a remains diffusion component (b), and a binder component (c). A binder component (c) is not limited to especially the above-mentioned composition ratio, although it is desirable that perform a remains diffusion component (b) at 5 - 40 % of the weight 20 to 70% of the weight, and it performs an volatile swelling solvent (a) at 5 - 40% of the weight of a rate to a constituent all weight as for combination.

[0020] The weatherability of a hologram material can be improved by adding an ultraviolet ray absorbent and an additive like an antioxidant as a component of the others of a diffusion coating constituent. Furthermore, a black background can be formed in a hologram, while changing the diffraction wavelength of a hologram by making a diffusion coating constituent distribute a black pigment etc., when a hologram is a reflected type hologram.

[0021] In this invention, the diffraction wavelength of a hologram is adjusted using the diffusion coating constituent which does in this way and is obtained. First, a diffusion coating constituent is applied to the front face of a hologram on which the interference fringe was recorded. although a thickness changes to various depending on the blending ratio of coal of each component of a diffusion coating constituent, it is 50-500 micrometers preferably By that, an volatile swelling solvent (a) and a remains diffusion component (b) make a hologram swell, and increase the spacing of the interference draft in a hologram. Then, although a remains diffusion component (b) remains in a hologram, since an volatile swelling solvent (a) evaporates for a short time, the coat which makes a binder component (c) a principal component is formed in a hologram front face.

[0022]

[Example] Although the following examples explain this invention still concretely, this invention is not limited to these.

[0023] The material of a publication was used [ Japanese Patent Application No. / 67021 / four to ] / for the hologram test panel. The combination of 3 and 9-diethyl-3'-carboxymethyl -2, and a 2'-thia carbocyanine iodine salt (DYE-1) and diphenyliodonium hexafluoroantimonate (DPI, SbF6) was used as a photopolymerization initiator component. Screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) methane (AEPM) was used as a radical polymerization nature compound, having used the \*\*\*\*\* side 2081 (CAT-2) by Daicel Chemical Industries [ , Ltd. ], Ltd. as the cationic polymerization nature compound. Moreover, the copolymer (the copolymerization ratio 88 / 2/10) (P-1) of the methyl methacrylate / ethyl acrylate / 2-hydroxy propyl methacrylate which has the weight average molecular weight of about 50,000 was used as a binder.

[0024] After distributing DPI and SbF6 of 5mg of production of a hologram test panel (DYE-1 and 60mg) in 1.5g ethanol, CAT-2 and 0.9g AEPM (a 0.7g methyl ethyl ketone and 0.9g), and P-1 [ 0.5g ] were added and agitated, and sensitization liquid was obtained through filtration. This sensitization liquid was applied to the 16cmx16cm glass plate using the applicator, and it was made to dry for 5 minutes at 60 degrees C. Furthermore, the polyethylene film (the Tonen Chemical make, LUPIC LI) with a thickness of 80 micrometers was laminated on it using the roller for a lamination, and this plate was divided into 3-4cm angle.

[0025] For hologram record, the reflected type hologram was produced on the exposure conditions shown in drawing 1 using 514.5nm light of an argon laser. At this time, the optical intensity of the one flux of light in a test-panel side was set to 3mw/cm2, and exposure was performed for 10 seconds.

[0026] Then, as a postexposure, the light of 15W low pressure mercury lamp was irradiated for 5 minutes from the polyethylene film side, further, it exfoliated and the polyethylene film was irradiated for 5 minutes from the record layer side. The hologram test panel was produced by the above technique, and it was used for the following examples. In addition, it asked for the diffraction spectrum of a hologram beforehand from reflection factor spectrum measurement of the hologram by integrating-sphere reflector IS-260 of Shimadzu recording-spectrophotometer UV-2100 and attachment.

[0027]

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Although the following examples explain this invention still concretely, this invention is not limited to these.

[0023] The material of a publication was used [ Japanese Patent Application No. / 67021 / four to ] / for the hologram test panel. The combination of 3 and 9-diethyl-3'-carboxymethyl -2, and a 2'-thia carbocyanine iodine salt (DYE-1) and diphenyliodonium hexafluoroantimonate (DPI, SbF<sub>6</sub>) was used as a photopolymerization initiator component. Screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) methane (AEPM) was used as a radical polymerization nature compound, having used the \*\*\*\*\* side 2081 (CAT-2) by Daicel Chemical Industries [ , Ltd. ], Ltd. as the cationic polymerization nature compound. Moreover, the copolymer (the copolymerization ratio 88 / 2/10) (P-1) of the methyl methacrylate / ethyl acrylate / 2-hydroxy propyl methacrylate which has the weight average molecular weight of about 50,000 was used as a binder.

[0024] After distributing DPI and SbF<sub>6</sub> of 5mg of production of a hologram test panel (DYE-1 and 60mg) in 1.5g ethanol, CAT-2 and 0.9g AEPM (a 0.7g methyl ethyl ketone and 0.9g), and P-1 [ 0.5g ] were added and agitated, and sensitization liquid was obtained through filtration. This sensitization liquid was applied to the 16cmx16cm glass plate using the applicator, and it was made to dry for 5 minutes at 60 degrees C. Furthermore, the polyethylene film (the Tonen Chemical make, LUPIC LI) with a thickness of 80 micrometers was laminated on it using the roller for a lamination, and this plate was divided into 3-4cm angle.

[0025] For hologram record, the reflected type hologram was produced on the exposure conditions shown in drawing 1 using 514.5nm light of an argon laser. At this time, the optical intensity of the one flux of light in a test-panel side was set to 3mw/cm<sup>2</sup>, and exposure was performed for 10 seconds.

[0026] Then, as a postexposure, the light of 15W low pressure mercury lamp was irradiated for 5 minutes from the polyethylene film side, further, it exfoliated and the polyethylene film was irradiated for 5 minutes from the record layer side. The hologram test panel was produced by the above technique, and it was used for the following examples. In addition, it asked for the diffraction spectrum of a hologram beforehand from reflection factor spectrum measurement of the hologram by integrating-sphere reflector IS-260 of Shimadzu recording-spectrophotometer UV-2100 and attachment.

[0027]

[Example 1] After melting P-1 of 30 weight section in the solvent which consists of a methyl isobutyl ketone of the toluene of 17 weight section, the ethyl acetate of 26 weight section, and 8 weight section, and isopropyl alcohol of 9 weight section, the diffusion coating constituent was obtained by adding and agitating the adipic-acid diethyl of 10 weight section.

[0028] The spray application of the obtained diffusion coating constituent was carried out at a rate of about 100g/m<sup>2</sup> from 20cm of distance at the hologram test panel. After applying, 50-degree C hot air drying was performed for 3 minutes, and the diffraction spectrum was measured 7 minutes after.

[0029] Consequently, after the application changed to 572nm to the peak value of the diffraction wavelength of the hologram before an application having been 511nm. In this case, the paint film of a constituent was smooth and the foam was not produced.

[0030]

[Example 2] The diffraction wavelength of a hologram was adjusted like the example 1 except using the adipic-acid dibutyl of 10 weight section instead of an adipic-acid diethyl.

[0031] Consequently, after the application changed to 571nm to the peak value of the diffraction wavelength of the hologram before an application having been 512nm. In this case, the paint film of a constituent was smooth and the foam was not produced.

[0032]

[Example 3] The diffraction wavelength of a hologram was adjusted like the example 1 except using the triethylene-glycol wood ether of 10 weight section instead of an adipic-acid diethyl.

[0033] Consequently, after the application changed to 582nm to the peak value of the diffraction wavelength of the hologram before an application having been 511nm. In this case, the paint film of a constituent was smooth and the foam was not produced.

[0034]

[Example 4] P-1 of 30 weight section The toluene of 17 weight section, the ethyl acetate of 26 weight section, After melting in the solvent which consists of a methyl isobutyl ketone of 8 weight section, and isopropyl alcohol of 9 weight section, The triethylene glycol diacrylate of 10 weight section is added. further the photopolymerization initiator for carrying out the polymerization of the triethylene glycol diacrylate \*\*\*\*\* -- a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (the product made from Ciba-Geigy (CIBA-GEIGY) --) The diffusion coating constituent was obtained by adding and agitating the \*\*\*\*\* cure (Irgacure) 651 0.1 weight section.

[0035] The spray application of the obtained diffusion coating constituent was carried out at a rate of about 100g/m<sup>2</sup> from 20cm

of distance at the hologram test panel. After applying, 50-degree C hot air drying was performed for 3 minutes, and triethylene glycol diacrylate was made to photopolymerize by irradiating the light of 400W high pressure mercury vapor lamp for 3 minutes. [0036] Consequently, after the application changed to 568nm to the peak value of the diffraction wavelength of the hologram before an application having been 509nm. In this case, the paint film of a constituent was smooth and the foam was not produced.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section showing the outline of the record technique of a reflected type hologram in exposure.

[Description of Notations]

- 1 -- Glass plate,
- 2 -- Record layer,
- 3 -- Polyethylene film,
- 4 -- Parallel light of the laser obtained through the spatial filter.

---

[Translation done.]